

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



19 DEC 2004



(43) Date de la publication internationale
24 décembre 2003 (24.12.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2003/107469 A3

(51) Classification internationale des brevets⁷ :

H01M 10/40, 2/16

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2003/001818

(22) Date de dépôt international : 16 juin 2003 (16.06.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

02/07433 17 juin 2002 (17.06.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
ELECTRICITE DE FRANCE SERVICE NATIONAL
[FR/FR]; 22-30, avenue de Wagram, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : SANNIER,
Lucas [FR/FR]; 75, rue des Clairons, Appt. 19, F-80000
Amiens (FR). GRUGEON, Sylvie [FR/FR]; 3, rue du Tour
de Ville, F-60960 Feuquières (FR). LASCAUD, Stéphane
[FR/FR]; 25, rue des Sablons, F-77300 Fontainebleau
(FR). TARASCON, Jean-Marie [FR/FR]; Résidence des
Jardins de la Somme, 22, Boulevard du Port, Appt. 45C,
F-80000 Amiens (FR).

(74) Mandataires : DORESSAMY, Clarisse etc.; Cabinet
Plasseraud, 65/67 rue de la Victoire, F-75440 Paris Cedex
09 (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US
seulement

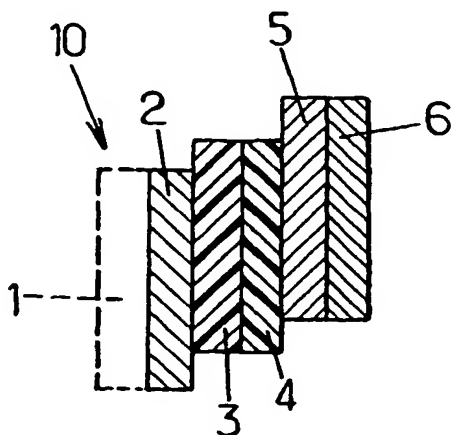
Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: LITHIUM CELL BATTERY

(54) Titre : ACCUMULATEUR AU LITHIUM



(57) Abstract: The invention concerns an electrochemical lithium cell battery (10; 12; 14) comprising at least one positive electrode (5, 6), at least one liquid electrolyte including at least one lithium salt, and at least one negative electrode (1, 2). Said cell battery (10; 12; 14) is characterized in that it comprises at least one layer (3, 13) of a gelled separator (SG) comprising at least one polymer (PG), capable of being gelled by the liquid electrolyte, which is at least partly gelled by the liquid electrolyte, in contact with the negative electrode (1, 2), and in that it comprises at least a layer (4) of a plasticized separator (SP), including at least one polymer (PP) capable of being plasticized by the liquid electrolyte, at least partly in contact with the separator layer (SG). The invention is particularly applicable to hybrid and/or electric vehicles or portable appliances.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet un accumulateur électrochimique (10; 12; 14) au lithium comprenant au moins une électrode positive (5, 6), au moins un électrolyte liquide comprenant au moins un sel de lithium, et au moins une électrode négative (1, 2), ledit accumulateur (10; 12; 14) étant caractérisé en ce qu'il comprend au moins une couche (3; 13) d'un séparateur gélifié, SG, comprenant au moins une polymère PG, gélifiable par l'électrolyte liquide, qui est au moins en partie gélifié par l'électrolyte liquide, en contact avec l'électrode négative (1, 2), et en ce qu'il comprend au moins une couche (4) d'un séparateur plastifié, SP, comprenant au moins une polymère PP, plastifiable par l'électrolyte liquide, en contact au moins en partie avec la couche (3; 13) de séparateur SG. Application particulière aux véhicules hybride et/ou électrique et aux portables.

WO 2003/107469 A3



— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(88) Date de publication du rapport de recherche internationale:

11 novembre 2004

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

ACCUMULATEUR AU LITHIUM

L'invention concerne un accumulateur électrochimique au lithium comprenant au moins une
5 électrode positive (ou cathode), au moins un électrolyte liquide comprenant au moins un sel de lithium, et au moins une électrode négative (ou anode). L'invention concerne aussi le procédé de fabrication et l'utilisation d'un tel accumulateur.

10 L'extraordinaire essor du marché des appareils électroniques portables suscite en amont une émulation de plus en plus importante dans le domaine des batteries rechargeables ou accumulateurs. Outre le téléphone mobile qui connaît un développement fulgurant, les ventes
15 des ordinateurs portables, avec une progression de 20% par an, impliquent de nouvelles exigences quant aux performances de leurs alimentations. A cela s'ajoute aussi l'expansion du marché des caméscopes, des appareils photos numériques, des baladeurs CD, des outils sans fils
20 et de nombreux jouets qui requièrent de plus en plus souvent des batteries rechargeables. Enfin, il est probable que le XXIème siècle verra un développement considérable du véhicule électrique, dont l'émergence résulte de la réglementation internationale de plus en
25 plus sévère quant aux émissions toxiques des moteurs thermiques.

Bien que le marché des accumulateurs soit de nos jours très attractif, il est cependant important de faire le bon choix afin de pouvoir se positionner pour la
30 nouvelle génération d'appareils électroniques. En réalité, ce sont les progrès au niveau de l'électronique

qui dictent le cahier des charges pour les accumulateurs de demain. Aux demandes d'accumulateurs plus autonomes s'est ajouté ces dernières années, en raison de la miniaturisation, le désir d'avoir des accumulateurs plus minces et flexibles. La technologie polymère sec ainsi que la technologie polymère Li-ion peuvent apporter cette flexibilité. Cependant, la première technologie ne peut opérer qu'à des températures supérieures à 60°C et n'est donc pas vouée à des applications portables. Quant à la seconde technologie, elle pénètre actuellement le marché du portable aux dépens, tout de même, d'une perte en énergie associée à l'utilisation du carbone plutôt que du lithium.

Les accumulateurs à ions lithium utilisent des membranes gélifiées de haute tenue mécanique à base de polymères fluorés, par exemple du PVDF (Fluorure de Polyvinylidène), qui ne sont cependant pas compatibles avec le Li métal (réaction de dimérisation à l'interface). Cependant, outre des problèmes de dendrite, d'autres verrous technologiques concernant la compatibilité des polymères avec du Li métal restent à lever. En effet la technologie polymère sec utilise du POE (Poly Oxyde d'Ethylène), et la gélification de ce polymère, bien que possible, conduit à une membrane qui adhère bien au Li mais de faible tenue mécanique et par conséquent peu manufacturable. Pour pallier à ces difficultés, il a été envisagé de mélanger les deux polymères POE et PVDF-HFP ((fluorure de polyvinylidène)-co-(hexafluoro propylène)) ensemble de façon à cumuler les propriétés d'adhésion et de tenue mécanique. Ainsi, le brevet US-A-6.165.645 décrit un électrolyte gélifié

pour accumulateur lithium polymère, qui comprend un alliage de polymères et une solution électrolytique organique. Un tel alliage comprend un polymère difficilement soluble dans la solution électrolytique, par exemple du PVDF, et un autre polymère soluble dans ladite solution, par exemple du POE. Cependant l'accumulateur utilisant la technologie telle que décrite dans le brevet US-A-6.165.645 souffre de problèmes de cyclabilité associés à la formation de dendrites de lithium.

Les inventeurs ont trouvé que, grâce à l'accumulateur selon l'invention, il est possible d'optimiser l'utilisation d'une couche de séparateur plastifié, appelé SP, comprenant au moins un polymère plastifiable, appelé PP, faiblement solvatoé par l'électrolyte liquide, et d'une couche de séparateur gélifié, appelé SG, comprenant au moins un polymère gélifiable, appelé PG, gélifié en majeure partie par l'électrolyte liquide.x

Par « polymère plastifiable », on entend selon l'invention un polymère pouvant être plastifié par mise en contact avec l'électrolyte liquide, c'est-à-dire ayant une faible affinité pour l'électrolyte liquide. Par « couche de séparateur plastifié », on entend selon l'invention une couche d'un séparateur comprenant en majeure partie au moins un polymère plastifié. Une telle couche est généralement telle que la tenue mécanique de la couche de polymère plastifiable est conservée après mise en contact avec l'électrolyte liquide, c'est-à-dire après formation de la couche de polymère plastifié.

Par « polymère gélifiable », on entend selon l'invention un polymère pouvant être gélifié par mise en contact avec l'électrolyte liquide, c'est-à-dire ayant une forte affinité pour l'électrolyte liquide. Par

5 « couche de séparateur gélifié », on entend selon l'invention une couche d'un séparateur comprenant en majeure partie au moins un polymère gélifié. Une telle couche est généralement telle que la tenue mécanique de la couche de polymère gélifiable est perdue après mise en

10 contact avec l'électrolyte liquide, c'est-à-dire après formation du gel qu'est le polymère gélifié.

L'accumulateur selon l'invention est un accumulateur électrochimique au lithium comprenant au moins une électrode positive (ou cathode), au moins un

15 électrolyte liquide comprenant au moins un sel de lithium, et au moins une électrode négative (ou anode), ledit accumulateur étant caractérisé en ce qu'il comprend au moins une couche d'un séparateur gélifié, SG, comprenant au moins un polymère PG, gélifiable par de

20 l'électrolyte liquide, qui est au moins en partie, de préférence pratiquement totalement, gélifié par l'électrolyte liquide, en contact avec l'électrode négative, et en ce qu'il comprend au moins une couche d'un séparateur plastifié, SP, comprenant au moins un

25 polymère PP, plastifiable par l'électrolyte liquide, qui est au moins en partie, de préférence pratiquement totalement, plastifié par l'électrolyte liquide, en contact au moins en partie, de préférence pratiquement totalement, avec la couche de séparateur SG.

30 L'accumulateur selon l'invention comprend ainsi au moins une alternance d'électrode positive, de séparateur

et d'électrode négative, ou cellule. Selon l'invention, l'accumulateur peut comprendre plusieurs de ces alternances ou cellules.

Avantageusement, le contact entre l'électrode négative et la couche de séparateur SG, grâce aux propriétés physiques de la « glue » que forme le polymère PG gélifié par l'électrolyte liquide, assure une adhésion aussi bien qu'une interface de qualité. De plus, la présence de polymère PP permet d'assurer la tenue mécanique du séparateur SP. Par « séparateur » on entend selon l'invention un moyen physique pour séparer les deux électrodes, c'est-à-dire un moyen physique pour éviter le contact entre l'électrode négative et l'électrode positive, tout en permettant le passage des espèces ioniques nécessaires au fonctionnement de l'accumulateur.

Selon un mode de réalisation de l'invention, la couche de séparateur SP est en contact au moins en partie, de préférence pratiquement totalement, avec l'électrode positive. Dans un tel cas on parle de séparateur bicouche. Ainsi, dans ce cas, de préférence, ledit accumulateur comprend, de l'électrode positive à l'électrode négative, une double couche constituée d'une couche de séparateur SP et d'une couche de séparateur SG.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, l'accumulateur comprend, de plus, une autre couche de séparateur SG, appelée SGa, au moins en partie, de préférence pratiquement totalement, entre l'électrode positive et la couche de séparateur SP. Pour simplifier, quand on parle dans la suite du texte de propriétés ou nature de la couche de séparateur SG, cela concerne aussi bien sûr la couche de séparateur SGa. Dans un tel cas on

parle de séparateur tri couche. Ainsi, dans ce cas, de préférence, ledit accumulateur comprend, de l'électrode positive à l'électrode négative, une triple couche constituée d'une couche de séparateur SGa, d'une couche
5 de séparateur SP et d'une couche de séparateur SG.

Le polymère PP est généralement choisi dans le groupe formé par le fluorure de polyvinylidène PVDF, le polystyrène PS, le poly chlorure de vinyle PVC, le polycarbonate PC, l'éthylène propylène diène monomère
10 EPDM, et leurs dérivés. Par « dérivés » on entend tout co-polymère ou polymère réticulé obtenu à partir d'un de ces polymères. De préférence le polymère PP est choisi dans le groupe formé par le fluorure de polyvinylidène PVDF et les (fluorure de polyvinylidène)-co-(hexafluoro
15 propylène) PVDF-HFP comprenant généralement de 0 (exclu) à 30%, de préférence de 4 à 12%, en moles, de HFP. De façon encore plus préférée, le polymère PP est un PVDF-HFP comprenant généralement de 0 (exclu) à 30%, de préférence de 4 à 12%, en moles, de HFP.

20 Le polymère PG est généralement choisi dans le groupe formé par le polyméthacrylate de méthyle PMMA, le polyoxyde d'éthylène POE et le poly acrylo nitrile PAN, et leurs dérivés tels que par exemple les copolymères de polyoxyde d'éthylène réticulés comprenant généralement au
25 moins un motif choisi dans le groupe formé par les motifs d'épichloridrine, les motifs d'oxyde de propylène et les motifs d'allyl glycidyl éther. De préférence le polymère PG est le POE.

L'électrode positive comprend de préférence du
30 carbone, de la matière active, du polymère PP et éventuellement au moins un plastifiant. Par

« plastifiant » on entend un liquide organique ou un oligomère ayant une faible affinité pour le polymère PP. Un tel plastifiant permet la création au sein du polymère PP de pores qu'il occupe. De préférence, de tels pores peuvent, être libérés par un passage dans un bain d'un non solvant du polymère PP, ou par toute autre méthode connue de l'homme du métier pour permettre l'extraction du plastifiant sans modifier la structure du polymère PP. Avantageusement, lors du fonctionnement de l'accumulateur au lithium, de tels pores sont occupés par de l'électrolyte liquide, qui participe aux réactions électrochimiques au sein de l'électrode positive.

De façon plus générale, l'électrode positive peut comprendre au moins un oxyde de métal de transition (élément des groupes de la Classification Périodique des Eléments) capable d'intercaler et de désintercaler du lithium de manière réversible, par exemple choisi dans le groupe formé par LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiV_3O_8 , V_2O_5 , V_6O_{13} , LiFePO_4 et Li_xMnO_2 ($0 < x < 0,5$). L'électrode positive comprend généralement en outre un collecteur de courant, par exemple de l'aluminium.

L'électrode négative est de préférence à base de lithium métal, c'est-à-dire qu'elle comprend principalement du lithium métal. Mais de façon plus générale, l'électrode négative peut comprendre du lithium métallique, un alliage de lithium, et du carbone ou un composé inorganique capable d'intercaler et de désintercaler du lithium de manière réversible. L'électrode négative peut aussi comprendre un collecteur de courant, par exemple du cuivre.

L'électrolyte liquide comprend généralement au moins un sel de lithium tel que par exemple les sels choisis dans le groupe formé par LiCF_3SO_3 , LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiPF_6 , et LiBF_4 .

5 Le plastifiant éventuellement présent est généralement choisi dans le groupe formé par les oligomères de POE, le Di Butyl Phtalate (DBP) et le carbonate de propylène (CP).

10 L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un accumulateur électrochimique au lithium comprenant au moins une électrode positive (ou cathode), au moins un électrolyte liquide comprenant au moins un sel de lithium, et au moins une électrode négative (ou anode) comprenant un assemblage d'au moins une couche de
15 séparateur gélifié, SG, comprenant au moins un polymère PG, gélifiable par l'électrolyte liquide, sur l'électrode négative, d'au moins une couche de séparateur plastifié, SP, comprenant au moins un polymère PP, plastifiable par l'électrolyte liquide, sur ladite couche de séparateur
20 SG, éventuellement d'au moins une autre couche de séparateur gélifié SG, appelée SGa, comprenant au moins un polymère PG, sur ladite couche de séparateur SP, l'ensemble de ces deux ou trois couches constituant un
25 séparateur entre l'électrode négative et l'électrode positive, un assemblage dudit séparateur sur l'électrode positive, une imprégnation dudit séparateur par de l'électrolyte liquide.

30 Dans un mode de réalisation du procédé selon l'invention, l'électrode positive est généralement fabriquée en solution à partir de polymère PP, de carbone, de matière active, de plastifiant et de solvant.

Dans un autre mode de réalisation du procédé selon l'invention, l'électrode positive est généralement fabriquée par extrusion à partir de polymère PP, de carbone, de matière active et de plastifiant.

5 Dans un mode de réalisation du procédé selon l'invention, la couche de séparateur SP est généralement fabriquée en solution à partir de polymère PP, de plastifiant et de solvant.

10 Dans un autre mode de réalisation du procédé selon l'invention, la couche de séparateur SP est généralement fabriquée par extrusion à partir de polymère PP, de plastifiant ou d'électrolyte liquide.

15 Dans un mode de réalisation du procédé selon l'invention, la couche de séparateur SG est généralement fabriquée en solution à partir de polymère PG, de solvant et éventuellement de plastifiant.

20 Dans un autre mode de réalisation du procédé selon l'invention, la couche de séparateur SG est généralement fabriquée par extrusion à partir de polymère PG et éventuellement de plastifiant ou d'électrolyte liquide.

De préférence, le polymère PP est généralement chargé en au moins un composé minéral, par exemple choisi dans le groupe formé par MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , $BaTiO_3$, et les sels de lithium tel que $LiAlO_2$ ou LiI .

25 De manière préférée, le polymère PG est généralement chargé en au moins un composé minéral, par exemple choisi dans le groupe formé par MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , $BaTiO_3$, et les sels de lithium tel que $LiAlO_2$ ou LiI .

30 Dans un mode de réalisation, l'assemblage des deux ou trois couches SP ou SG en un séparateur se fait par laminage ou calandrage à chaud. Par laminage on entend le

passage des couches entre deux rouleaux dont l'écartement est maintenu constant. Par calandrage on entend le passage des couches entre deux rouleaux, la pression appliquée par les deux rouleaux étant constante. Par laminage ou calandrage à chaud, on entend à une température généralement comprise entre 50 et 140°C, par exemple égale à environ 130°C. La pression exercée par les rouleaux est généralement comprise entre environ 5 et environ 30 psi, c'est-à-dire entre environ 0,035 et environ 0,21 MPa, et par exemple égale à environ 20 psi (soit environ 0,14 MPa).

Dans un autre mode de préparation, lesdites couches forment un séparateur tri couche que l'on obtient en passant la couche de séparateur SP en solution de polymère PG, ou dans une solution d'électrolyte liquide dans lequel le polymère PG est mis en solution.

Dans un autre mode de préparation, lesdites couches forment un séparateur bicouche que l'on obtient en passant une couche de séparateur SP préalablement assemblée avec l'électrode positive, en solution de polymère PG, ou dans une solution d'électrolyte liquide dans lequel le polymère PG est mis en solution.

L'électrode positive et le séparateur sont généralement assemblés par laminage ou calandrage à chaud pour former un complexe plastique.

De plus, le ou les plastifiant(s) éventuellement présent(s) dans l'assemblage de l'électrode positive et du séparateur est (sont) généralement évacué(s) par lavage ou extraction sous vide de façon à obtenir un assemblage pratiquement exempt de plastifiant.

L'assemblage du séparateur et de l'électrode positive, de préférence pratiquement exempt de plastifiant, est généralement mis en contact avec l'électrode négative par une étape de laminage ou de calandrage éventuellement à chaud.

Le polymère PP, le polymère PG, l'électrode positive, l'électrode négative, l'électrolyte liquide et le plastifiant sont généralement, dans le cadre du procédé selon l'invention, choisis de la même façon que précédemment explicité dans le cas de l'accumulateur selon l'invention.

L'invention concerne enfin l'utilisation d'un accumulateur tel que décrit précédemment ou fabriqué selon le procédé tel que décrit précédemment pour véhicule hybride, véhicule électrique, application stationnaire (i.e. le secours électrique assuré par une batterie dans le cas d'une panne du réseau électrique) ou équipement portable.

L'invention sera mieux comprise et d'autres caractéristiques et avantages apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre, donnée à titre non limitatif, par référence aux figures 1 à 7.

La figure 1 représente une coupe schématique d'un accumulateur à séparateur bicouche selon l'invention.

La figure 2 représente une coupe schématique d'un accumulateur comparatif selon l'art antérieur.

La figure 3 représente le pourcentage de la capacité restituée (C en %) par rapport au nombre de cycles (N), avec l'accumulateur selon l'invention de la figure 1 et avec l'accumulateur selon l'art antérieur de la figure 2, en régime lent.

La figure 4 représente le pourcentage de la capacité restituée (C en %) par rapport au nombre de cycles (N), avec l'accumulateur selon l'invention de la figure 1, en régime rapide.

5 La figure 5 représente une coupe schématique d'un accumulateur selon l'invention.

La figure 6 représente le pourcentage de la capacité restituée (C en %) par rapport au nombre de cycles (N), avec un accumulateur selon l'invention de la figure 5.

10 La figure 7 représente une coupe schématique d'un accumulateur à séparateur tri couche selon l'invention.

La figure 1 représente une coupe schématique d'un accumulateur 10 à séparateur bicouche (3,4) selon l'invention. L'accumulateur 10 comprend un collecteur 1 d'électrode négative par exemple en cuivre, une électrode négative 2 (partie active) qui est par exemple une couche de Li métal, une couche 3 qui est constituée par exemple d'une couche de POE, une couche 4 qui est constituée par exemple d'une couche de PVDF-HFP comprenant 12% molaire de HFP, une couche 5 (partie active de l'électrode positive), et un collecteur 6 de courant d'électrode positive par exemple en aluminium. La présence du collecteur 1 n'est pas obligatoire ; c'est pourquoi ce collecteur 1 a été représenté par des pointillés.

25 La figure 2 représente une coupe schématique d'un accumulateur 11 comparatif selon l'art antérieur, qui reprend tous les éléments de la figure 1 dans le cas de la présence d'un collecteur 1, à l'exception de la couche 3.

30 La figure 3 est commentée ci-après dans l'exemple 1.

La figure 4 est commentée ci-après dans l'exemple 2.

La figure 5 représente une coupe schématique d'un accumulateur 12 à séparateur bicouche (13,4) selon l'invention, qui reprend tous les éléments de la figure 1 à l'exception de la couche 3. A la place de la couche 3 se trouve une couche 13 qui est constituée par exemple d'une couche de gel de POE, étalée par exemple au pinceau sur la couche 4 lors de la fabrication de l'accumulateur 12.

La figure 6 est commentée ci-après dans l'exemple 4.

La figure 7 représente une coupe schématique d'un accumulateur 14 à séparateur tri couche (3,4,15) selon l'invention. L'accumulateur 14 reprend tous les éléments de la figure 1, auxquels s'ajoute une couche 15, par exemple de POE, entre la couche 4 et la couche 5.

EXEMPLES

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans pour autant en limiter la portée.

Procédé de fabrication de l'accumulateur selon l'invention des exemples 1 et 2

Le procédé de fabrication ci-dessous décrit la fabrication d'un accumulateur 10 mono cellulaire, c'est-à-dire constitué d'une seule succession d'électrode négative (5,6), d'électrode positive (1,2), et d'un séparateur bicouche (3,4) constitué d'une couche 3 de polymère PG qui est par exemple du POE gélifié par de l'électrolyte liquide et d'une couche 4 de polymère plastifié qui est par exemple du PVDF-HFP, la couche 3

étant mis en place entre l'électrode négative (1,2) et la couche 4, et la couche 4 étant mis en place entre l'électrode positive (5,6) et la couche 3. Dans le cas décrit dans les exemples 1 à 4, l'électrode négative (1,2) comprend du lithium métal 2, avec la présence éventuelle d'un collecteur en cuivre 1. L'électrode positive (5,6), elle, comprend un collecteur de courant 6 en aluminium qui comporte une couche 5 de matière active.

La couche 3 POE est fabriquée à partir d'un mélange POE + acétonitrile qu'on laisse évaporer pendant quelques heures sur une plaque de verre ou sur une feuille de Mylar®. Il a typiquement une épaisseur de 15 μm . La couche 4 PVDF-HFP est obtenue selon une technologie qui consiste à étendre sur un support Mylar®, grâce à un appareil de type "Doctor Blade", une solution de PVDF-HFP, DBP (Di Butyl Phtalate), SiO_2 et acétone. Une couche plastique pour l'électrode positive s'obtient en étendant une solution PVDF-HFP, DBP, matériau actif (LiV_3O_8) et du carbone dans un rapport 10 :1 en poids. L'assemblage de la cellule comporte tout d'abord l'adhésion à chaud de l'électrode 5 plastique positive au collecteur 6 de courant en aluminium par calandrage à chaud à une température voisine de 135°C et à une pression d'environ 20 psi (soit environ 0,14 MPa). L'ensemble résultant est ensuite soudé par laminage à chaud à une température voisine de 130°C et à une pression d'environ 20 psi (soit environ 0,14 MPa) aux couches 3 et 4 du séparateur bicouche (3,4) (PVDF-HFP, POE). Le DBP est ensuite extrait par passage dans un bain d'éther de l'ensemble pour obtenir une membrane poreuse. Cette membrane poreuse est ensuite séchée et rentrée en boîte à gants de type

Jacomex, par exemple Jacomex BS531NMT4, garantissant un taux d'humidité inférieur à 1 ppm et remplie de gaz inerte (argon) pour être de nouveau imbibée par un électrolyte liquide. Celui-ci remplit les pores laissés vacants par le plastifiant et gélifie le POE. La membrane (3,4,5,6) ainsi obtenue est finalement déposée sur l'électrode négative 2 Li métal préalablement laminée à chaud avec une grille 1 de cuivre comme collecteur de courant. Il est important de noter que l'interface Li/électrolyte se fait de façon in situ via la formation d'un gel lors de la mise en contact de la couche POE avec l'électrolyte liquide. L'ensemble est alors scellé de façon hermétique dans un sac plastique à base d'aluminium (du type « blue bag » de Shield Pack) pour être testé électrochimiquement.

Selon l'invention, on peut noter pour la fabrication du séparateur (3,4) (PVDF-HFP/POE), il est aussi possible de procéder autrement, à savoir de procéder :

- Au passage de la membrane PVDF-HFP dans une solution acétonitrile POE de façon à laisser une fine pellicule en surface ou au recouvrement par exemple par pinceau de ladite fine pellicule (voir exemple 3),
- Au passage de la membrane PVDF-HFP dans un électrolyte liquide dans lequel est déjà mis en solution une certaine quantité de POE (voir exemple 4).

Exemple 1 : cyclage d'un accumulateur en régime lent

Selon les conditions de montage décrites ci-dessus,
5 un accumulateur utilisant une électrode positive (5,6) à base de LiV_3O_8 , un séparateur PVDF-HFP/POE (3,4) constitué des deux couches 3 et 4, ainsi qu'une électrode négative (1,2) en lithium métallique, est cyclée galvanostatiquement entre 3,5 et 2 volts à un régime équivalent
10 à l'insertion d'un ion lithium en 5 heures. L'électrolyte liquide utilisé est un mélange de carbonate d'éthylène et de carbonate de Propylène dans un rapport 1 :1 en masse et du sel de lithium connu sous le nom LiTFSI (pour Lithium TriFluorométhaneSulfonImide) (en fait du sel
15 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ vendu sous le nom commercial Fluorad™ HQ-115 par la société 3M) dans une concentration de 1 mole par litre de solvant. La figure 3 représente le pourcentage de la capacité restituée (C en %) par rapport au nombre de cycles (N), grâce aux courbes 7 et 8. La courbe 7
20 représente la courbe obtenue avec un accumulateur 10 selon l'invention tel que représenté schématiquement sur la figure 1. La courbe 8 représente la courbe obtenue avec un accumulateur 11 comparatif tel que représenté schématiquement sur la figure 2. La comparaison entre les
25 deux courbes 7 et 8 montre que l'intercalation d'une couche POE gélifié entre l'anode en lithium métallique et le séparateur à base de PVDF-HFP, permet à un accumulateur de faire plus de 120 cycles tout en gardant une capacité supérieure à 80% de sa capacité initiale
30 (critère de fin de vie pour les accumulateurs industriels).

Exemple 2 : cyclage d'un accumulateur selon l'exemple 1 en régime rapide

5

Afin de se rapprocher des exigences des industriels en terme de régime de cyclage, l'accumulateur 10 représenté sur la figure 1 a subi le programme de test électrochimique suivant :

- 10 • Un premier cycle comprenant une décharge à $-0,2\text{mAh/cm}^2$ et une charge à $0,1\text{mAh/cm}^2$
- Les autres cycles comprennent une décharge de l'accumulateur en 2 heures (C/2), ainsi qu'une charge en 10 heures (C/10).

15 Dans les deux cas, les tensions limites sont 3,3V et 2V.

 La figure 4 représente le pourcentage de la capacité restituée (C en %) par rapport au nombre de cycles (N). La courbe 9 représente la courbe obtenue avec un

20 accumulateur selon l'invention tel que représenté schématiquement sur la figure 1. Lors de ces tests, la technique de mise en œuvre de l'accumulateur 10 est la même que dans l'exemple précédent.

 Malgré un régime de décharge élevé, on constate que

25 l'accumulateur selon l'invention utilisant une couche de POE (totalement gélifié après mise en contact avec l'électrolyte liquide) entre le lithium et le séparateur à base de PVDF-HFP, est capable de restituer plus de 80% de sa capacité initiale durant 350 cycles.

30

Exemple 3 : accumulateur construit à partir d'une membrane PVDF revêtue d'une solution de POE

Dans les deux exemples précédents, le POE est préparé sous forme de couche avant d'être mis en contact avec l'électrolyte liquide. Dans le présent exemple, afin d'éliminer avantageusement une étape dans le processus de fabrication, du POE est utilisé directement sous forme de gel. Pour cela, du POE est mis en présence d'un solvant (typiquement de l'acétonitrile) afin d'obtenir un gel. Un tel accumulateur est représenté schématiquement à la figure 5. A l'aide d'un pinceau, une fine couche de cette solution est étalée à la surface du lithium. Parallèlement, l'ensemble cathode / séparateur PVDF-HFP est imprégné d'électrolyte liquide. Le tout est assemblé pour former une batterie. Ainsi, le PEO est utilisé directement sous forme de gel.

Exemple 4 : accumulateur construit à partir d'une membrane PVDF imprégnée par un électrolyte liquide dans lequel se trouve mis en solution du POE.

Le même principe, exposé dans l'exemple 3, peut être transposé en utilisant l'électrolyte liquide (EC : PC : LiTFSI 1mol/L) comme solvant du PEO. Dans ce cas, le complexe cathode/séparateur PVDF-HFP est imbibé par le gel. Les conditions de cyclage de la batterie représentée sont les mêmes que dans l'exemple 2. L'accumulateur testé est représenté schématiquement à la figure 5.

La tenue en capacité est identique à celle obtenue dans les batteries utilisant une couche de PEO.

La figure 6 représente le pourcentage de la capacité restituée (C en %) par rapport au nombre N de cycles, d'un accumulateur 12 tel que représenté sur la figure 5. La courbe 18 représente la courbe obtenue avec un tel accumulateur 12 selon l'invention.

On constate que la tenue en capacité est identique à celle obtenue dans les accumulateurs selon l'invention utilisant une couche de POE.

REVENDICATIONS

1. Accumulateur électrochimique (10 ;12 ;14) au
5 lithium comprenant au moins une électrode positive (5,6),
au moins un électrolyte liquide comprenant au moins un
sel de lithium, et au moins une électrode négative (1,2),
ledit accumulateur (10 ;12 ;14) étant caractérisé en ce
qu'il comprend au moins une couche (3 ;13) d'un
10 séparateur gélifié, SG, comprenant au moins un polymère
PG, gélifiable par l'électrolyte liquide, qui est au
moins en partie gélifié par l'électrolyte liquide, en
contact avec l'électrode négative (1,2), et en ce qu'il
comprend au moins une couche (4) d'un séparateur
15 plastifié, SP, comprenant au moins un polymère PP,
plastifiable par l'électrolyte liquide, en contact au
moins en partie avec la couche (3 ;13) de séparateur SG.

2. Accumulateur selon la revendication 1 tel que
20 la couche (4) de séparateur SP est en contact au moins en
partie avec l'électrode positive (5,6).

3. Accumulateur selon la revendication 1
comprenant de plus une autre couche (15) de séparateur
25 SG, appelée SGa au moins en partie entre l'électrode
positive (5,6) et la couche (4) de séparateur SP.

4. Accumulateur selon l'une des revendications 1 à
3 dans lequel le polymère PP est choisi dans le groupe
30 formé par le fluorure de polyvinylidène PVDF, le
polystyrène PS, le poly chlorure de vinyle PVC, le

polycarbonate PC, l'éthylène propylène diène monomère EPDM, et leurs dérivés ; de préférence le polymère PP est choisi dans le groupe formé par les fluorures de polyvinylidène PVDF et les (fluorure de polyvinylidène)-
5 co-(hexafluoro propylène) PVDF-HFP ; et de façon encore plus préférée le polymère PP est un PVDF-HFP.

5. Accumulateur selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel le polymère PG est choisi dans le groupe
10 formé par le polyméthacrylate de méthyle PMMA, le polyoxyde d'éthylène POE et le poly acrylo nitrile PAN, et leurs dérivés, de préférence le polymère PG est le POE.

15 6. Accumulateur selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel l'électrode positive (5,6) comprend du carbone, de la matière active, du polymère PP et éventuellement au moins un plastifiant.

20 7. Procédé de fabrication d'un accumulateur électrochimique (10 ;12 ;14) au lithium comprenant au moins une électrode positive (5,6), au moins un électrolyte liquide comprenant au moins un sel de lithium, et au moins une électrode négative (1,2)
25 comprenant un assemblage d'au moins une couche (3 ;13) de séparateur gélifié, SG, comprenant au moins un polymère PG, gélifiable par l'électrolyte liquide, sur l'électrode négative (1,2), d'au moins une couche (4) de séparateur plastifié, SP, comprenant au moins un polymère PP,
30 plastifiable par l'électrolyte liquide, sur ladite couche de séparateur SG, éventuellement d'au moins une autre

couche (15) de séparateur gélifié SG, appelée SGa, comprenant au moins un polymère PG, sur ladite couche (4) de séparateur SP, l'ensemble de ces deux ou trois couches constituant un séparateur entre l'électrode négative (1,2) et l'électrode positive (5,6), un assemblage dudit séparateur sur l'électrode positive (5,6), une imprégnation dudit séparateur par l'électrolyte liquide.

8. Procédé selon la revendication 7 dans lequel l'électrode positive (5,6) est fabriquée en solution à partir de polymère PP, de carbone, de matière active, de plastifiant et de solvant.

9. Procédé selon la revendication 7 dans lequel l'électrode positive (5,6) est fabriquée par extrusion à partir de polymère PP, de carbone, de matière active et de plastifiant.

10. Procédé selon l'une des revendications 7 à 9 dans lequel la couche (4) de séparateur SP est fabriquée en solution à partir de polymère PP, de plastifiant et de solvant.

11. Procédé selon l'une des revendications 7 à 9 dans lequel la couche (4) de séparateur SP est fabriquée par extrusion à partir de polymère PP, de plastifiant ou d'électrolyte liquide.

12. Procédé selon l'une des revendications 7 à 11 dans lequel la couche (3 ; 13 ; 15) de séparateur SG est

fabriquée en solution à partir de polymère PG, de solvant et éventuellement de plastifiant.

5 13. Procédé selon l'une des revendications 7 à 11 dans lequel la couche (3 ; 13 ; 15) de séparateur SG est fabriquée par extrusion à partir de polymère PG et éventuellement de plastifiant ou d'électrolyte liquide.

10 14. Procédé selon l'une des revendications 7 à 13 dans lequel le polymère PP est chargé en au moins un composé minéral choisi dans le groupe formé par MgO, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, BaTiO₃, LiI et LiAlO₂.

15 15. Procédé selon l'une des revendications 7 à 14 dans lequel le polymère PG est chargée en au moins un composé minéral choisi dans le groupe formé par MgO, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, BaTiO₃, LiI et LiAlO₂.

20 16. Procédé selon l'une des revendications 7 à 15 dans lequel l'assemblage des deux ou trois couches SP et SG en un séparateur se fait par laminage ou calandrage à chaud.

25 17. Procédé selon l'une des revendications 7 à 15 dans lequel lesdites couches forment un séparateur tri couche (3 ; 4 ; 15) que l'on obtient en passant la couche (4) de séparateur SP en solution de polymère PG, ou dans une solution d'électrolyte liquide dans lequel le polymère PG est mis en solution.

18. Procédé selon l'une des revendications 7 à 16 dans lequel lesdites couches forment un séparateur bicouche que l'on obtient en passant une couche (4) de séparateur SP préalablement assemblée avec l'électrode positive, en solution de polymère PG, ou dans une solution d'électrolyte liquide dans lequel le polymère PG est mis en solution.

19. Procédé selon l'une des revendications 7 à 18 dans lequel l'électrode positive (5,6) et le séparateur sont assemblés par laminage ou calandrage à chaud pour former un complexe plastique.

20. Procédé selon l'une des revendications 7 à 19 dans lequel le ou les plastifiant(s) éventuellement présent(s) dans l'assemblage de l'électrode positive (5,6) et du séparateur est (sont) évacué(s) par lavage ou extraction sous vide de façon à obtenir un assemblage pratiquement exempt de plastifiant.

20

21. Procédé selon l'une des revendications 7 à 20 dans lequel l'assemblage du séparateur et de l'électrode positive (5,6), de préférence pratiquement exempt de plastifiant, est mis en contact avec l'électrode négative (1,2) par une étape de laminage ou de calandrage.

25

22. Procédé selon l'une des revendications 7 à 21 dans lequel le plastifiant éventuellement présent est choisi dans le groupe formé par les oligomères de POE, le Di Butyl Phtalate (DBP) et le carbonate de propylène (CP).

30

23. Procédé selon l'une des revendications 7 à 22 dans lequel le polymère PP est choisi dans le groupe formé par le fluorure de polyvinylidène PVDF et le (fluorure de polyvinylidène)-co-(hexafluoro propylène) PVDF-HFP, de préférence le polymère PP est le PVDF-HFP.

24. Procédé selon l'une des revendications 7 à 23 dans lequel le polymère PG est choisi dans le groupe formé par le polyoxyde d'éthylène POE et le poly acrylo nitrile PAN, et leurs dérivés, de préférence le polymère PG est le POE.

25. Utilisation d'un accumulateur (10 ;12 ;14) selon l'une des revendications 1 à 6 ou fabriqué selon le procédé de l'une des revendications 7 à 24 pour véhicule hybride, véhicule électrique, application stationnaire ou équipement portable.

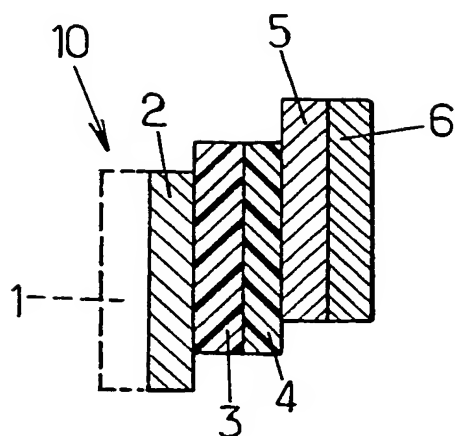


FIG. 1.

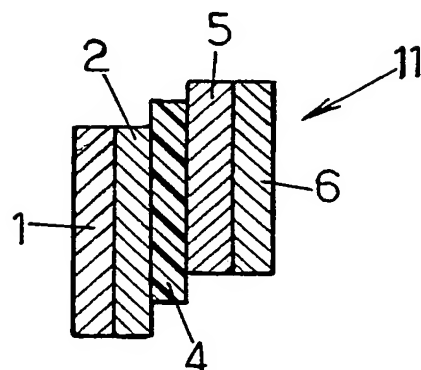


FIG. 2.

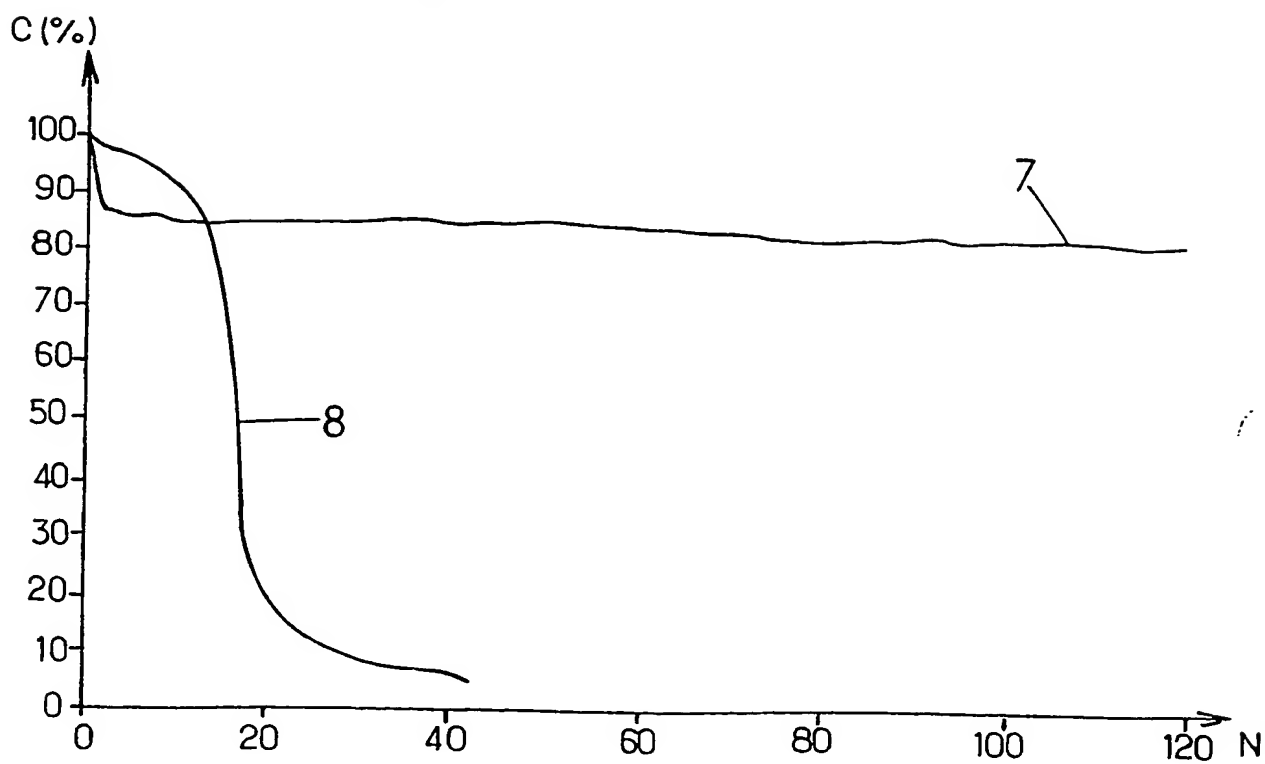


FIG. 3.

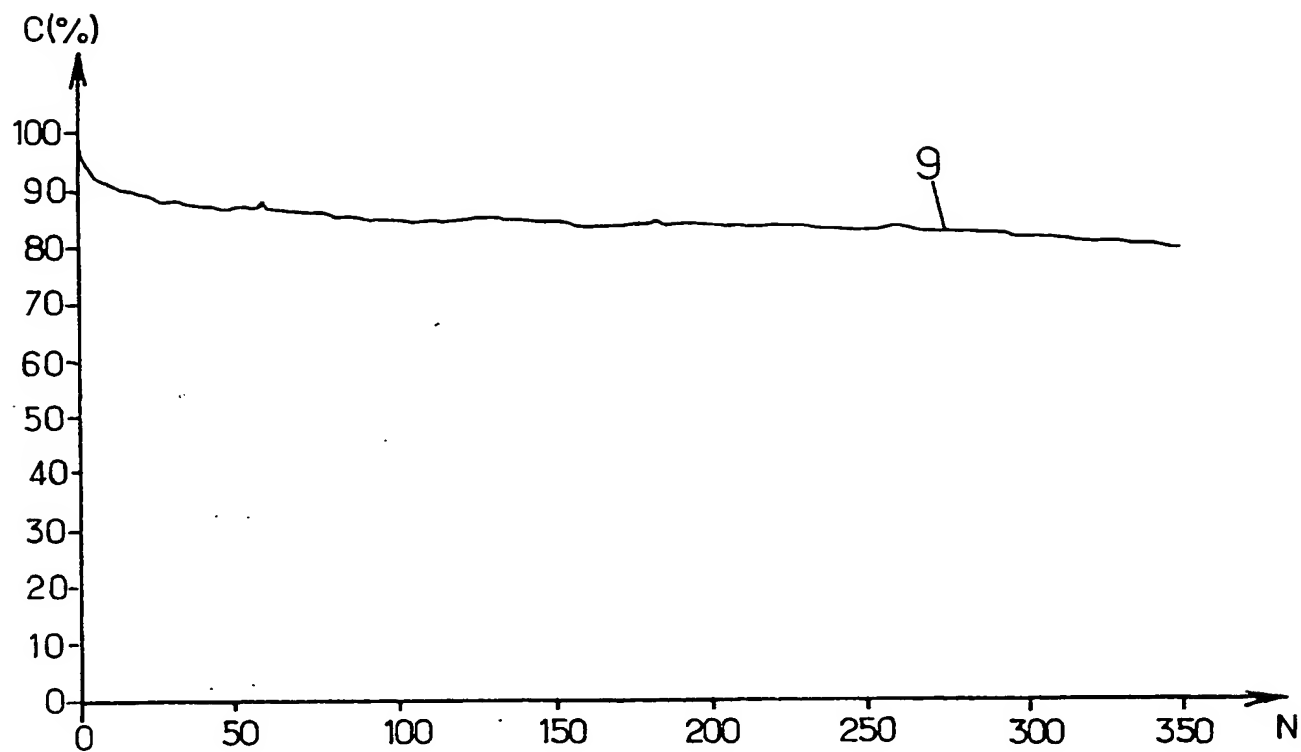


FIG.4.

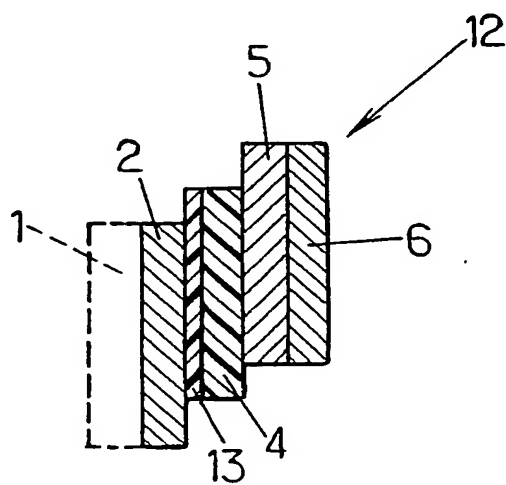


FIG.5.

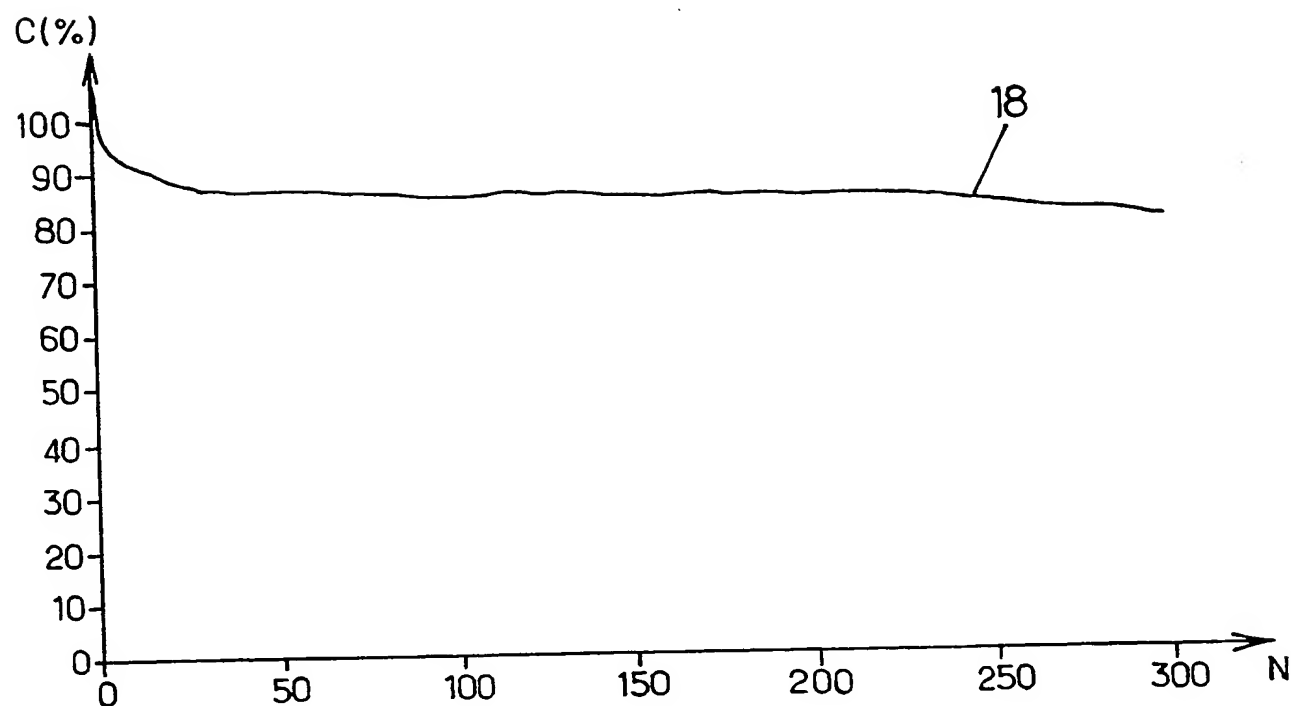


FIG. 6.

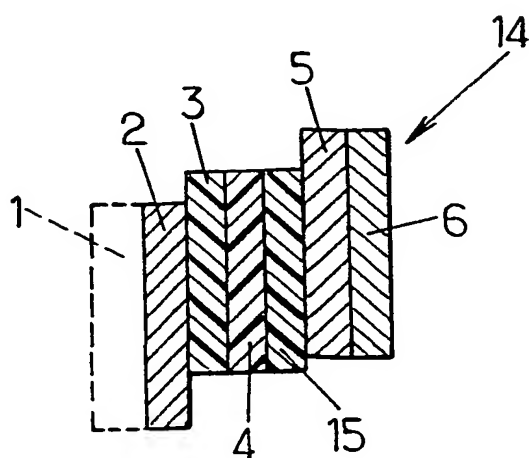


FIG. 7.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

FR 03/01818

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 H01M10/40 H01M2/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 02/061872 A (KOREA INST SCIENCE TECHNOLOGY ;CHO BYUNG-WON (KR); KIM HYUNG-SUN () 8 August 2002 (2002-08-08) page 6, line 22 - page 7, line 17 page 10, line 7 - line 23 page 11, line 7 - line 21 examples 1-8	1, 4, 6, 7, 16, 19, 22, 23, 25
A	US 6 165 645 A (EDA NOBUO ET AL) 26 December 2000 (2000-12-26) column 2, line 61 - column 3, line 4 column 4, line 37 - line 51 example 1 column 7, line 33 - line 56 ----- -/--	1-7, 22-25

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 September 2004

Date of mailing of the international search report

01/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gamez, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

/FR 03/01818

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 893 836 A (SHARP KK) 27 January 1999 (1999-01-27) column 4, line 4 - line 26 column 5, line 7 - line 45 column 6, line 4 - line 30 column 8, line 18 - line 42 examples 1-10	1-7, 22-25
A	US 5 837 015 A (MOORE JOHN ET AL) 17 November 1998 (1998-11-17) the whole document	1,4,6,7, 22-25
A	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; GUO, CHUNTAI: "Laminate polymer electrolyte membranes and manufacture of the membranes and lithium batteries using the membranes" XP002241937 retrieved from STN Database accession no. 134:134099 abstract & CN 1 259 773 A (TCL JINNENG BATTERY CO., LTD., HUIZHOU, PEOP. REP. CHINA) 12 July 2000 (2000-07-12)	1,4,6,7, 14,22, 23,25
A	US 6 165 641 A (WEN SHI-JIE ET AL) 26 December 2000 (2000-12-26) column 7, line 26 - line 39; examples 1,2	1,3,5-7, 22,24,25
A	WO 00/51806 A (DU PONT) 8 September 2000 (2000-09-08) page 9, line 9 - page 17, line 31 examples 1,2,7,8	1,7,9, 11, 13-15, 22-25
P,A	EP 1 256 991 A (CELGARD INC) 13 November 2002 (2002-11-13) the whole document	1-25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

FR 03/01818

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02061872	A	08-08-2002	WO 02061872 A1	08-08-2002
US 6165645	A	26-12-2000	JP 3407501 B2	19-05-2003
			JP 9097618 A	08-04-1997
			DE 69607712 D1	18-05-2000
			DE 69607712 T2	16-11-2000
			EP 0766329 A1	02-04-1997
EP 0893836	A	27-01-1999	JP 11035765 A	09-02-1999
			EP 0893836 A2	27-01-1999
			US 6159638 A	12-12-2000
US 5837015	A	17-11-1998	NONE	
CN 1259773	A	12-07-2000	NONE	
US 6165641	A	26-12-2000	NONE	
WO 0051806	A	08-09-2000	AT 229551 T	15-12-2002
			AU 3392200 A	21-09-2000
			AU 3615500 A	21-09-2000
			CA 2362296 A1	08-09-2000
			CN 1359404 T	17-07-2002
			DE 60000974 D1	23-01-2003
			DE 60000974 T2	04-09-2003
			EP 1157061 A1	28-11-2001
			JP 2002538252 A	12-11-2002
			TW 568928 B	01-01-2004
			WO 0051806 A2	08-09-2000
			WO 0052085 A1	08-09-2000
			US 6287722 B1	11-09-2001
EP 1256991	A	13-11-2002	US 2002168564 A1	14-11-2002
			CA 2376439 A1	08-11-2002
			CN 1384555 A	11-12-2002
			EP 1256991 A2	13-11-2002
			JP 2002373636 A	26-12-2002
			TW 543222 B	21-07-2003

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 03/01818

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 H01M10/40 H01M2/16

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 H01M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P,X	WO 02/061872 A (KOREA INST SCIENCE TECHNOLOGY ;CHO BYUNG-WON (KR); KIM HYUNG-SUN () 8 août 2002 (2002-08-08) page 6, ligne 22 - page 7, ligne 17 page 10, ligne 7 - ligne 23 page 11, ligne 7 - ligne 21 exemples 1-8	1,4,6,7, 16,19, 22,23,25
A	US 6 165 645 A (EDA NOBUO ET AL) 26 décembre 2000 (2000-12-26) colonne 2, ligne 61 - colonne 3, ligne 4 colonne 4, ligne 37 - ligne 51 exemple 1 colonne 7, ligne 33 - ligne 56 ----- -/-	1-7, 22-25

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

*** Catégories spéciales de documents cités:**

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "S" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

24 septembre 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentstrasse 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Gamez, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 03/01818

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 893 836 A (SHARP KK) 27 janvier 1999 (1999-01-27) colonne 4, ligne 4 - ligne 26 colonne 5, ligne 7 - ligne 45 colonne 6, ligne 4 - ligne 30 colonne 8, ligne 18 - ligne 42 exemples 1-10	1-7, 22-25
A	----- US 5 837 015 A (MOORE JOHN ET AL) 17 novembre 1998 (1998-11-17) le document en entier	1,4,6,7, 22-25
A	----- DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; GUO, CHUNTAI: "Laminate polymer electrolyte membranes and manufacture of the membranes and lithium batteries using the membranes" XP002241937 extrait de STN Database accession no. 134:134099 abrégé & CN 1 259 773 A (TCL JINNENG BATTERY CO., LTD., HUIZHOU, PEOP. REP. CHINA) 12 juillet 2000 (2000-07-12)	1,4,6,7, 14,22, 23,25
A	----- US 6 165 641 A (WEN SHI-JIE ET AL) 26 décembre 2000 (2000-12-26) colonne 7, ligne 26 - ligne 39; exemples 1,2	1,3,5-7, 22,24,25
A	----- WO 00/51806 A (DU PONT) 8 septembre 2000 (2000-09-08) page 9, ligne 9 - page 17, ligne 31 exemples 1,2,7,8	1,7,9, 11, 13-15, 22-25
P,A	----- EP 1 256 991 A (CELGARD INC) 13 novembre 2002 (2002-11-13) le document en entier	1-25

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 03/01818

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 02061872	A	08-08-2002	WO 02061872 A1	08-08-2002
US 6165645	A	26-12-2000	JP 3407501 B2	19-05-2003
			JP 9097618 A	08-04-1997
			DE 69607712 D1	18-05-2000
			DE 69607712 T2	16-11-2000
			EP 0766329 A1	02-04-1997
EP 0893836	A	27-01-1999	JP 11035765 A	09-02-1999
			EP 0893836 A2	27-01-1999
			US 6159638 A	12-12-2000
US 5837015	A	17-11-1998	AUCUN	
CN 1259773	A	12-07-2000	AUCUN	
US 6165641	A	26-12-2000	AUCUN	
WO 0051806	A	08-09-2000	AT 229551 T	15-12-2002
			AU 3392200 A	21-09-2000
			AU 3615500 A	21-09-2000
			CA 2362296 A1	08-09-2000
			CN 1359404 T	17-07-2002
			DE 60000974 D1	23-01-2003
			DE 60000974 T2	04-09-2003
			EP 1157061 A1	28-11-2001
			JP 2002538252 A	12-11-2002
			TW 568928 B	01-01-2004
			WO 0051806 A2	08-09-2000
			WO 0052085 A1	08-09-2000
			US 6287722 B1	11-09-2001
EP 1256991	A	13-11-2002	US 2002168564 A1	14-11-2002
			CA 2376439 A1	08-11-2002
			CN 1384555 A	11-12-2002
			EP 1256991 A2	13-11-2002
			JP 2002373636 A	26-12-2002
			TW 543222 B	21-07-2003